

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-070152

(43)Date of publication of application : 14. 03. 1995

(51)Int. CI.

C07F 7/18

(21)Application number : 05-219810

(71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE

(22)Date of filing : 03. 09. 1993

(72)Inventor : ISHIKAWA KAZUNORI

(54) PRODUCTION OF ACYLOXYSILANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the production method simpler than conventional methods, short in the reaction time, and giving a higher fatty acid acyloxysilane in a high purity and in a high yield.

CONSTITUTION: This method for producing an acyloxysilane comprises reacting a silicon compound of the formula: $(R_1COO)_nSiR_24-n$ (R_1 is hydroxyl, methyl, ethyl; R_2 is methyl, ethyl vinyl, allyl, or phenyl; (n) is an integer of 1-4) with a carboxylic acid of the formula: R_3COOH (R_3 is a 6-30C monovalent or divalent hydrocarbon group).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-70152

(43)公開日 平成7年(1995)3月14日

(51)Int.Cl.⁹

C 0 7 F 7/18

識別記号

K

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-219810

(22)出願日 平成5年(1993)9月3日

(71)出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 石 川 和 憲

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74)代理人 弁理士 渡辺 望 稔 (外1名)

(54)【発明の名称】 アシロキシシランの製造方法

(57)【要約】

【目的】従来法に比して反応が簡便であり反応時間が短く、また高級脂肪酸アシロキシシランが高純度、高収率で得られる製造方法の提供を目的とする。

【構成】

一般式 $(R^1 COO) n Si R^2_{4-n}$ (1)

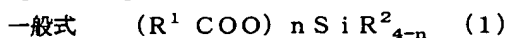
(R^1 は水素基、メチル基、エチル基、 R^2 はメチル基、エチル基、ビニル基、アリル基、又はフェニル基である。 n は1～4の整数である。)で表される硅素化合物と

一般式 $R^3 COOH$ (2)

(R^3 は $C_6 \sim C_{30}$ の一価又は二価の炭化水素基)で表されるカルボン酸とを反応させるアシロキシシランの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】



(R^1 は水素基、メチル基、エチル基、 R^2 はメチル基、エチル基、ビニル基、アリル基、又はフェニル基である。 n は1～4の整数である。)で表される硅素化合物と



(R^3 は $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ の一価又は二価の炭化水素基)で表されるカルボン酸とを反応させることを特徴とするアシロキシシランの製造方法。

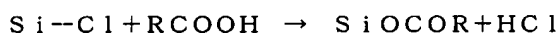
【発明の詳細な説明】

【0001】

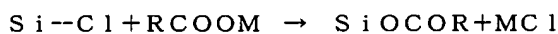
【産業上の利用分野】本発明は、高級脂肪酸アシロキシシランの製造方法に関し、特に反応が簡便で高純度、高収率で得られる製造方法に関する。高級脂肪酸アシロキシシランは、高級脂肪酸シリルエステルであり、樹脂組成物の添加剤として各種組成物の特性の改善に用いられる。

【0002】

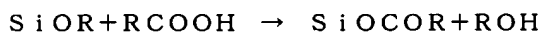
【従来の技術】従来、アシロキシシランの製造法としては多くのものが知られている。その代表的な方法は、1) ハロゲン化シラン化合物とカルボン酸とを反応させる方法 (特開昭54-103500号公報に記載の方法)



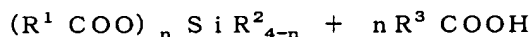
2) ハロゲン化シランとカルボン酸のアルカリ金属塩とを反応させる方法



3) アルコキシシラン化合物とカルボン酸を酸性又はアルカリ性の触媒の存在下で反応させる方法

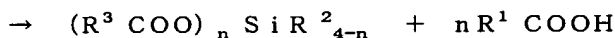


などを挙げることができる。



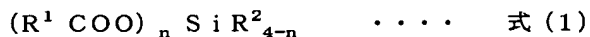
式(1)

式(2)



式(3)

式中 R^1 は水素、メチル基またはエチル基を表し、 R^2 はメチル基、エチル基、ビニル基、アリル基またはフェニル基を表し、 R^3 は $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ の一価または二価の炭化水素基を表し、 n は1～4の整数である。



R^1 は水素、メチル基またはエチル基を表し、 R^2 はメチル基、エチル基、ビニル基、アリル基またはフェニル基を表し、 n は1～4の整数である。具体的には、ジメチルジアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、またはビニルトリアセトキシシラン化合物が例示される。

【0006】本発明に用いる式(2)で表されるカルボン酸 $\text{R}^3 \text{COOH}$ は、炭素数6～30の高級カルボン酸

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの従来法では、特に炭素数が6以上の高級脂肪酸アシロキシシランの製造においては多くの欠点を有する。1)の方法では炭素数の少ないカルボン酸を使用する場合は連続生産できるが、高級脂肪酸を使用する場合は反応に多くの時間がかかる。また、ピリジン、トリエチルアミンなどを脱塩化水素剤として使用すると、容易に反応は進行するが、副生する塩酸塩を完全に取り除くのが困難である。2)の方法では高級脂肪酸のアルカリ金属塩を使用すると、生成する金属塩が微粒子状に分散しているため取り除くのが非常に困難である。3)の方法では、高級脂肪酸を使用すると、その反応性が低いため時間がかかり、また触媒に使用した酸、アルカリを除くのが困難である。以上の様に高級脂肪酸アシロキシシランの製造においては、高級脂肪酸の反応性の低さ、あるいはアシロキシシランが高沸点のため蒸留精製ができないことによる不純物の混入などの問題がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記従来技術の問題点を解決するため低級脂肪酸アシロキシシランと炭素数が6以上の高級脂肪酸とを反応させると、炭素数が6以上の高級脂肪酸のアルキル基がアシロキシシランの低級アルキル基部分に置換され、短時間の反応により高純度、高収率の高級脂肪酸アシロキシシランが得られることを知見し、本発明に至ったものである。本発明の目的は、簡便な製造法により短時間の反応で、高純度、高収率で高級脂肪酸アシロキシシランを製造する方法を提供することにある。すなわち本発明は、下記式(1)で表される硅素化合物と、下記式(2)で表される炭素数6以上のカルボン酸とを反応させ、下記式(3)で表される高級脂肪酸アシロキシシランを製造する。

【0005】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明に用いる式(1)で表される硅素化合物は、低級アルキル基をもつ脂肪酸アシロキシシランである。

であり、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、ペヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸などの直鎖飽和脂肪酸；カプロレイン酸、オレイン酸、セトレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸などの不飽和脂肪酸；安息香酸、フェニル酢酸などの芳香族カルボン酸等のカルボン酸が例示される。

【0007】反応は、発生する低級脂肪酸 $R^1\text{COOH}$ を反応系から除去することにより、式(3)で表される高級脂肪酸アシロキシシランを得る。反応条件は特に限定されないが、200mmHg～0.1mmHgの減圧下に式(1)と式(2)の化合物を室温～150℃の温度で加熱攪拌し、発生する低級脂肪酸を除去して行うのがよい。溶媒は用いても用いなくてもよいが、用いる場合は、反応に不活性な活性水素を持たない有機溶媒が好ましく、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、塩化メチレン、クロロホルムなどが挙げられる。特に、副生する低級カルボン酸と式(1)の硅素化合物の沸点が近い場合は、有機溶媒で低級カルボン酸を共沸させる方が望ましい。

【0008】以上の本発明の製造方法で得られる式(3)の化合物は、 $(R^3\text{COO})_n\text{SiR}^{2}_{4-n}$ で示される高級脂肪酸アシロキシシランであり、具体的には、トリパルミトイルオキシビニルシラン、ジミリスチルオキシジメチルシラン、ジステアロイルオキシジメチルシラン、トリステアロイルオキシビニルシラン、ステアロイルトリメチルシランが例示される。これらの高級脂肪酸アシロキシシランは、樹脂組成物の改質剤、チクソ性付与剤、貯蔵安定化剤に有用に用いられる。

【0009】

【実施例】以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例1) パルミチン酸100g(0.390モル)とトリアセトキシビニルシラン30.2g(0.13モル)の混合物を110℃、減圧下(40mmHg)で加熱攪拌したところ、酢酸の発生が見られた。1時間後に減圧度を2mmHgにし、酢酸を完全に除去した。理論量の106.5g(100%)のトリパルミトイルオキシビニルシランが得られた。 ^1H NMRにより求められた純度は98%であった。

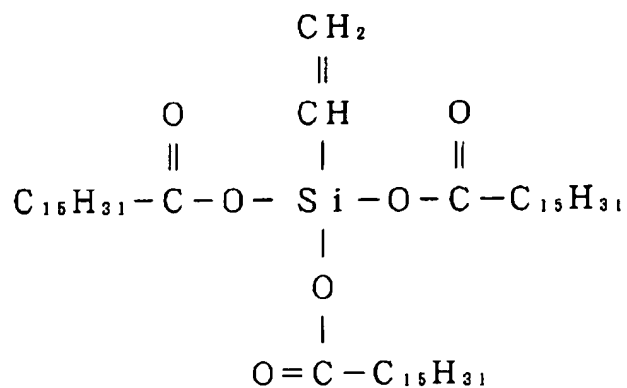
(実施例2) ミリスチン酸100g(0.438モル)、ジアセトキシジメチルシラン38.6g(0.219モル)、*n*-ヘキサン50mlの混合物を90℃で生成する。酢酸を*n*-ヘキサンで共沸除去しながら加熱攪拌した。1時間後、さらに*n*-ヘキサンを30ml加え、酢酸を共沸除去した。その後、減圧下(2mmHg)で、残存する*n*-ヘキサン、酢酸を完全に除去し、理論量112.0g(100%)のジミリスチルオキシジメチルシランを得た。純度は98%であった。

(実施例3) 安息香酸100g(0.819モル)、トリアセチルメチルシラン60.1g(0.273モル)、*n*-ヘキサン50mlを用い、実施例2と同様にトリベンゾイルオキシメチルシランを合成した。収率100%、純度97%であった。実施例1～3で得られた化合物は下記構造式で示される。

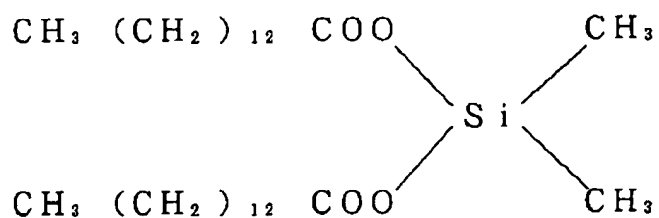
【0010】

【化1】

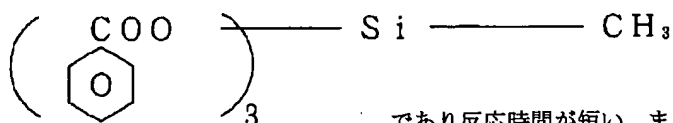
トリパルミトイルオキシビニルシラン



ジミリスチルオキシジメチルシラン



トリベンゾイルオキシメチルシラン



【0011】

【発明の効果】本発明の製造方法は、触媒等を用いないため従来法に比して特別な精製工程が不要で反応が簡便

であり反応時間が短い。また高級脂肪酸アシロキシシランが高純度、高収率で得られる。